

特 許 協 力 条 約

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]

REC'D 27 MAY 2004

WIPO

PCT

出願人又は代理人 の書類記号 TSL1779PCT	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/ IPEA/416）を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP03/01820	国際出願日 (日.月.年) 19.02.2003	優先日 (日.月.年) 19.02.2002
国際特許分類 (IPC) Int. Cl ⁷ C07C51/44, 51/50, 57/07, 57/42, 63/64, 309/20, 303/32, 303/42		
出願人 (氏名又は名称) 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。

- ☒ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で 6 ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
- II ☐ 優先権
- III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV ☐ 発明の単一性の欠如
- V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ☐ ある種の引用文献
- VII ☐ 国際出願の不備
- VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 28.08.2003	国際予備審査報告を作成した日 11.05.2004	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 松本 直子	4H 9546
電話番号 03-3581-1101 内線 3443		

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
 PCT規則70.16, 70.17)

☐ 出願時の国際出願書類

☒ 明細書 第 1, 5-7 ページ、
 明細書 第 _____ ページ、
 明細書 第 2-4, 4/1 ページ、

出願時に提出されたもの
 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 28.01.2004 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 請求の範囲 第 5-7 項、
 請求の範囲 第 _____ 項、
 請求の範囲 第 _____ 項、
 請求の範囲 第 1, 2 項、

出願時に提出されたもの
 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 28.01.2004 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 図面 第 _____ ページ/図、
 図面 第 _____ ページ/図、
 図面 第 _____ ページ/図、

出願時に提出されたもの
 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、

出願時に提出されたもの
 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出された磁気ディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された磁気ディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列と磁気ディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書 第 _____ ページ
☒ 請求の範囲 第 3, 4 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)	請求の範囲	1, 2, 5-7	有
	請求の範囲		無
進歩性(IS)	請求の範囲	1, 2, 5-7	有
	請求の範囲		無
産業上の利用可能性(IA)	請求の範囲	1, 2, 5-7	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

・国際調査報告で引用された文献

- 文献1. JP 39-220 B1(日東理化学工業株式会社)1964.01.16
(特許請求の範囲, 第1頁左欄第5-8行, 実施例)
2. JP 39-19148 B1(日本純薬株式会社)1964.09.07
(第2頁左欄第15-25行)
3. JP 61-180739 A(日本蒸溜工業株式会社)1986.08.13
(特許請求の範囲, 第2頁右下欄)
4. JP 7-138224 A(東ソー株式会社)1995.05.30 (特許請求の範囲)
5. EP 240138 A1(MITSUI TOATSU CHEMICALS, INCORPORATED)1987.10.07
(CLAIMS)

・請求の範囲1, 2, 5-7

請求の範囲1, 2, 5-7に記載された(B) L-アスコルビン酸等の水溶性の重合禁止剤を用いる点は、国際調査報告で引用された文献又は当該発明に関連があると認められるいずれの文献にも記載されておらず、かつ、当業者にとって自明なものでもない。

[0004] また、メタクリル酸をカリウムメチラートのメタノール溶液中で中和して水分を含まないメタクリル酸カリウムを製造する方法が提案されている（特開平3-209388号公報参照）。しかしながら、この方法で使用されるカリウムメチレートは高価な試薬であり、工業規模で安価に実施できる方法ではなかった。

発明の開示

[0005] 本発明者らは上記問題点を解決すべく研究した結果、本発明を為すに至った。すなわち、本発明の目的は水分含有量が小さく、純度の高いラジカル重合性化合物の金属塩を高収率で製造し得る方法を提供することにある。

- 10 [0006] 本発明は、「(A) 一般式(1) : $R^1-CH=CR^2-COOH$ (式中、 R^1 は水素原子、アルキル基、またはフェニル基であり、 R^2 はメチル基または水素原子である。) で表される化合物、一般式(2) : $R^1-CH=CR^2-R^3-COOH$ (式中、 R^1 および R^2 は前記と同じであり、 R^3 はフェニレン基である。) で表される化合物、一般式(3) : $R^1-CH=CR^2-SO_3H$ (式中、 R^1 および R^2 は前記と同じである。) で表される化合物、一般式(4) : $R^1-CH=CR^2-R^3-SO_3H$ (式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は前記と同じである。) で表される化合物からなる群から選ばれるラジカル重合性化合物のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩または亜鉛塩の水溶液を、(B) L-アスコルビン酸、L-アスコルビン酸ナトリウム；エリスルビン酸、エリスルビン酸ナトリウム；N-フェニルヒドロキシルアミンおよびその水溶性の塩；3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニリンおよびその水溶性の塩、；3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸およびその水溶性の塩からなる群から選ばれる水溶性の重合禁止剤の存在下、減圧下で加熱して、前記(A)成分中の水を留去せしめることを特徴とする、水分含有量の小さいラジカル重合性化合物の金属塩の製造方法。」、および「(A) 一般式(1) : $R^1-CH=CR^2-COOH$ (式中、 R^1 は水素原子、アルキル基、またはフェニル基であり、 R^2 はメチル基または水素原子である。) で表される化合物、一般式(2) : $R^1-CH=CR^2-R^3-COOH$ (式中、 R^1 および R^2 は前記と同じであり、 R^3 はフェニレン基である。
- 15
- 20
- 25

）で表される化合物、一般式（3）： $R^1-CH=CR^2-SO_3H$ （式中、 R^1 および R^2 は前記と同じである。）で表される化合物、一般式（4）： $R^1-CH=CR^2-R^3-SO_3H$ （式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は前記と同じである。）で表される化合物からなる群から選ばれるラジカル重合性化合物のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩または亜鉛塩の水溶液を、（B）L-アスコルビン酸、L-アスコルビン酸ナトリウム；エリソルビン酸、エリソルビン酸ナトリウム；N-フェニルヒドロキシルアミンおよびその水溶性の塩；3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニリンおよびその水溶性の塩、；3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸およびその水溶性の塩からなる群から選ばれる水溶性の重合禁止剤の存在下、減圧下で加熱して、前記（A）成分中の水を留去せしめた後、（D）有機溶剤を加えて共沸脱水することを特徴とする、水分含有量の小さいラジカル重合性化合物の金属塩の製造方法。」に関する。

[0007] 本発明の製造方法によれば、水分含有量が小さく、純度の高いラジカル重合性化合物のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩または亜鉛塩が高収率で得られる。また、製造中にラジカル重合することがない。

発明を実施するための最良の形態

[0008] これを説明すると、（A）成分を構成するラジカル重合性化合物は、一般式（1）： $R^1-CH=CR^2-COOH$ （式中、 R^1 は水素原子、アルキル基、またはフェニル基であり、 R^2 はメチル基または水素原子である。）で表される化合物、一般式（2）： $R^1-CH=CR^2-R^3-COOH$ （式中、 R^1 および R^2 は前記と同じであり、 R^3 はフェニレン基である。）で表される化合物、一般式（3）： $R^1-CH=CR^2-SO_3H$ （式中、 R^1 および R^2 は前記と同じである。）で表される化合物、一般式（4）： $R^1-CH=CR^2-R^3-SO_3H$ （式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は前記と同じである。）で表される化合物からなる群から選ばれる化合物である。上式中、 R^1 は水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、またはフェニル基であり、これらの中でも水素原子またはフェニル基が好ましく、水素原子が特に好ましい。 R^2 はメチル基または水素原

子であり、 R^3 はフェニレン基である。

[0009] このような化合物としては、メタクリル酸、アクリル酸、桂皮酸、*o*-ビニルベンゼンスルホン酸、*p*-ビニルベンゼンスルホン酸、*p*-ビニル安息香酸およびこれらの誘導体が例示される。

- 5 [0010] (A) 成分は、上記のようなラジカル重合性化合物のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩または亜鉛塩の水溶液であるが、アルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムが例示される。これらの中でも、ナトリウムおよびカリウムが好ましい。アルカリ土類金属としてはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムが例示される。これらの中でも、マ
- 10 グネシウムおよびカルシウムが好ましい。このようなラジカル重合性化合物の金属塩としては、メタクリル酸ナトリウム、メタクリル酸カリウム、メタクリル酸カルシウム、メタクリル酸マグネシウム、メタクリル酸亜鉛、アクリル酸ナトリウム、アクリル酸カリウム、アクリル酸マグネシウム、アクリル酸カルシウム、アクリル酸マグネシウム、アクリル酸亜鉛、桂皮酸ナトリウム、桂皮酸カルシウム、
- 15 *p*-ビニル安息香酸ナトリウム、*p*-ビニル安息香酸カリウム、*o*-ビニルベンゼンスルホン酸ナトリウム、*o*-ビニルベンゼンスルホン酸カリウム、*p*-ビニルベンゼンスルホン酸ナトリウム、*p*-ビニルベンゼンスルホン酸カリウムが例示される。

- [0011] このようなラジカル重合性化合物の金属塩の水溶液は、上記のよ
- 20 うなラジカル重合性化合物を上記のようなアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩または亜鉛塩の水溶液と混合し中和する方法、あるいは上記のようなラジカル重合性化合物のエステル化合物を上記のようなアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩または亜鉛塩の水溶液によりケン化する方法等従来公知の方法により容易に合成することができる。

- 25 [0012] (B) 成分は本発明の特徴となる成分であり、*L*-アスコルビン酸（ビタミンC）、*L*-アスコルビン酸ナトリウム；エリソルビン酸、エリソルビン酸ナトリウム；*N*-フェニルヒドロキシルアミンおよびその水溶性の塩（例えば、塩酸塩）；3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシアニリンおよびその

4/1

- 水溶性の塩（例えば、塩酸塩）；3，5－ジ－t－ブチル－4－ヒドロキシ安息香酸およびその水溶性の塩（例えば、ナトリウム塩）からなる群から選ばれる水溶性の重合禁止剤である。これらの中でも、L－アスコルビン酸（ビタミンC）およびN－フェニルヒドロキシシルアミンあるいはN－フェニルヒドロキシシルアミンの塩酸塩が好ましく、特には、L－アスコルビン酸（ビタミンC）が安価に入手可能であり、毒性もほとんどなく、かつラジカル重合性化合物の重合を極めて効果的に防止することができるので好ましい。
- 5

[0013] (B) 成分の量は、(A) 成分中のラジカル重合性化合物のアル

請求の範囲

1. (補正後) (A) 一般式 (1) : $R^1-CH=CR^2-COOH$ (式中、 R^1 は水素原子、アルキル基、またはフェニル基であり、 R^2 はメチル基または水素原子である。) で表される化合物、一般式 (2) : $R^1-CH=CR^2-R^3-COOH$ (式中、 R^1 および R^2 は前記と同じであり、 R^3 はフェニレン基である。) で表される化合物、一般式 (3) : $R^1-CH=CR^2-SO_3H$ (式中、 R^1 および R^2 は前記と同じである。) で表される化合物、一般式 (4) : $R^1-CH=CR^2-R^3-SO_3H$ (式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は前記と同じである。) で表される化合物からなる群から選ばれるラジカル重合性化合物のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩または亜鉛塩の水溶液を、(B) L-アスコルビン酸、L-アスコルビン酸ナトリウム；エリソルビン酸、エリソルビン酸ナトリウム；N-フェニルヒドロキシルアミンおよびその水溶性の塩；3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニリンおよびその水溶性の塩、；3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸およびその水溶性の塩からなる群から選ばれる水溶性の重合禁止剤の存在下、減圧下で加熱して、前記 (A) 成分中の水を留去せしめることを特徴とする、水分含有量の小さいラジカル重合性化合物の金属塩の製造方法。

2. (補正後) (A) 一般式 (1) : $R^1-CH=CR^2-COOH$ (式中、 R^1 は水素原子、アルキル基、またはフェニル基であり、 R^2 はメチル基または水素原子である。) で表される化合物、一般式 (2) : $R^1-CH=CR^2-R^3-COOH$ (式中、 R^1 および R^2 は前記と同じであり、 R^3 はフェニレン基である。) で表される化合物、一般式 (3) : $R^1-CH=CR^2-SO_3H$ (式中、 R^1 および R^2 は前記と同じである。) で表される化合物、一般式 (4) : $R^1-CH=CR^2-R^3-SO_3H$ (式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は前記と同じである。) で表される化合物からなる群から選ばれるラジカル重合性化合物のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩

または亜鉛塩の水溶液を、(B) L-アスコルビン酸、L-アスコルビン酸ナトリウム；エリスルビン酸、エリスルビン酸ナトリウム；N-フェニルヒドロキシルアミンおよびその水溶性の塩；3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニリンおよびその水溶性の塩、；3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸およびその水溶性の塩からなる群から選ばれる水溶性の重合禁止剤の存在下、減圧下で加熱して、前記(A)成分中の水を留去せしめた後、(D)有機溶剤を加えて共沸脱水することを特徴とする、水分含有量の小さいラジカル重合性化合物の金属塩の製造方法

3. (削除)

4. (削除)

5. (D)成分が、トルエン、キシレン、ヘプタン、オクタンから選ばれる有機溶剤であることを特徴とする、請求項2に記載の製造方法。

6. 水分含有量の小さいラジカル重合性化合物の金属塩の水分含有量が5重量%以下であることを特徴とする、請求項1または請求項2に記載の製造方法。

7. 水分含有量の小さいラジカル重合性化合物の金属塩の水分含有量が0～0.5重量%であることを特徴とする、請求項6に記載の製造方法。